I.

Elektrolytische Reduktion von 1-Nitroanthrachinon.

II.

Ueber die Kondensation von Phenanthrenchinon u. 1-Nitroanthrachinon mit einigen Phenolen.

Von

Dr **Ch. Weizmann.**

I.

Elektrolytische Reduktion von 1-Nitroanthrachinon.

II.

Ueber die Kondensation von Phenanthrenchinon u. 1-Nitroanthrachinon mit einigen Phenolen.

———o———

Inaugural-Dissertation

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Dr **Ch. Weizmann**
aus Pinsk.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Bern
Graphische Druckerei Henri Boneff
1899

Seinen teuren Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

I.

Elektrolytische Reduktion von 1-Nitroanthrachinon.

Einleitung.

Zwischen den anorganischen Verbindungen und den organischen besteht in den meisten Fällen ein bemerkenswerter Unterschied in ihrem Verhalten bei der Elektrolyse. Nach Arrhenius-Ostwald findet dieser Umstand darin seine Erklärung, dass die ersteren meistens aus Elektrolyten bestehen, welche in wässeriger Lösung in Jonen gespalten sind, während die organischen Verbindungen zum grössten Teil Nichtelektrolyte sind. Die Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine anorganische Verbindung gestaltet sich daher zumeist als ein primärer Vorgang und als Jonenreaktion. Als solche nun kann sie leicht qualitativ geprüft und genau gemessen werden. Auch hat man auf rein theoretischem Wege die Zersetzungsspannungen vieler Elektrolyte berechnet und später durch den Versuch aufs glänzendste bestätigt gefunden.

Anders dagegen müssen wir uns die Elektrolyse bei vielen organischen Verbindungen vorstellen. Die Reaktion muss immer in einem Lösungsmittel ausgeführt werden, welches als Ueberträger der elektrischen Energie fungiert. Die Zersetzungsprodukte des leitenden Lösungsmittels können auf die gelöste Verbindung einwirken; wir beobachten stets nur einen sekundären Vorgang, wodurch die Klarheit des Reaktionsbildes sehr beeinträchtigt wird. Wir

sind bis jetzt nur im Stande auf rein empirischem Wege die besten Bedingungen für den Verlauf einer organisch-elektrochemischen Reaktion zu erforschen. Der angeführte Unterschied giebt sich auch in den Erfolgen kund, die die Forschung auf diesen beiden Gebieten der modernen Chemie gezeitigt hat. Mit Recht bewundern wir die wichtigen Industriezweige und wissenschaftlichen Forschungen, die jetzt auf elektrochemischen Principien basieren, soweit sie auf anorganische Verbindungen Bezug haben. Dagegen stellt sich uns die Lehre über die Anwendung der elektrischen Energie zur Zersetzung organischer Verbindungen als eine Reihe von Thatsachen dar, die noch des weiteren Ausbaues und der Vervollständigung bedürfen. Man vermisst eine systematische Kenntnis der organischen Elektrolyse, deren Gelingen meistens davon abhängt, ob die Jonen des Lösungsmittels genügend Energie besitzen, um auf die organische Verbindung einzuwirken oder nicht.

Die ersten elektrolytischen Zersetzungen organischer Verbindungen wurden von Kolbe und seinen Schülern ausgeführt, welche durch Zersetzung von Monocarbonsäuren der Essigsäurereihe mittelst des elektrischen Stromes einen synthetischen Aufbau von homologen Aethau-Kohlenwasserstoffen erzielten [1]).

Bei dieser Reaktion war der Gedanke massgebend, dass das Molekül der Carbonsäure leicht in zwei entgegengesetzt geladene Jonen gespalten werden könnte, da man schon früher beobachtet hatte, dass der Kohlenwasserstoffrest einen elektropositiven Charakter besitzt und anzunehmen war, dass der

[1]) Ann. 69,257,279.

acidificierende Einfluss des Carboxyls durch seinen elektronegativen Charakter bedingt sei. Es entspricht also dieser Vorgang einer primären elektrolytischen Zersetzung, wie es durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

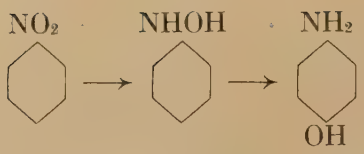
$$\begin{matrix} CH_3 - CO_2H \\ CH_3 - CO_2H \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}}_{\text{Anion}} + 2\,CO_2 + \underbrace{H_2}_{\text{Kation}}$$

In neuerer Zeit macht die Elektrochemie auf dem Gebiete der organischen Chemie Fortschritte dadurch, dass man einen sekundären Prozess zum Einleiten der Hauptreaktion ausnutzt.

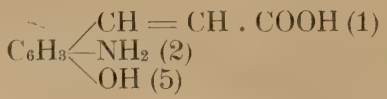
Von ganz besonderem Interesse ist die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper geworden, da sie verhältnismässig glatt verläuft und meist zu einheitlichen Produkten führt.

Die wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern wurden von Gattermann ausgeführt, dem wir auch die Erklärung und Begründung der Reaktion verdanken [1]). Er erhielt durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure p-Aminophenol und erklärte die Bildung desselben durch die intermediäre Entstehung von Phenylhydroxylamin; dieses lagert sich unter dem Einfluss der konzentrierten Schwefelsäure in das Endprodukt, das p-Aminophenol um.

[1]) Ber. 27,1841,1927.

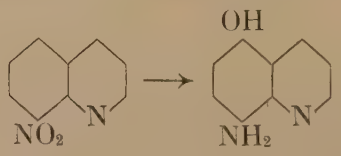


Dieselbe Reduktionsmethode wurde bald auf eine Reihe von anderen Körpern ausgedehnt. So erhielt z. B. Horstmann aus o-Nitrobenzoësäure Anthranilsäure [1]), neben wenig Azo- und Hydrazo-o-Benzoësäure. Weinling [2]) erhielt aus o-Nitrozimmtsäure bei der elektrolytischen Reduktion die Aminooxyzimmtsäure.



Aus 1,3-Nitronaphtalinsulfosäure entsteht Aminonaphtolsulfosäure [3]).

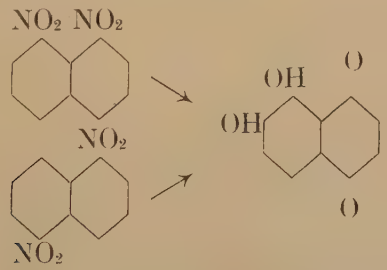
Aehnlich verhalten sich bei der elektrolytischen Reduktion auch diejenigen Verbindungen, welche nicht den symmetrischen Kern des Benzols besitzen. Man erhält z. B. durch Elektrolyse aus 1-Nitrochinolin, das in der p-Stellung noch den Eintritt eines Hydroxyls gestattet 1,4-Aminooxychinolin [4]).



[1]) Chem. Ztg. 17,1009.
[2]) Ber. 27,1936.
[3]) Farbw. vorm. Baeyer & Cie., D. R. P. Nr. 81621.
[4]) Heyl Ber. 27,1939.
Farbw. vorm. Baeyer & Cie., D. R. P. Nr. 80978.

Ueber die elektrolytische Reduktion von Verbindungen mit kondensierten Kernen liegen bis jetzt nur wenige Angaben vor. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik liess sich ein Verfahren patentieren zur Herstellung von Naphtazarin durch elektrolytische Reduktion von 1,8-Dinitronaphtalin [1]).

Der Prozess verläuft hierbei wesentlich anders, als in den bisher geschilderten Fällen. Die zuerst gebildeten Aminogruppen werden durch den Einfluss des Stromes eliminiert und durch Hydroxylgruppen ersetzt. Diese Reaktion kann von grosser technischer Bedeutung werden, da auch ein Gemenge von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin, wie man es als Rohprodukt durch die direkte Nitrierung des Naphtalins erhält, glatt in Naphtazarin übergeht.

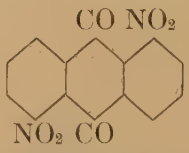


Die elektrolytische Reduktion der bisher genannten Körper war also nach zwei Richtungen verlaufen: entweder war die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert worden und in p-Stellung zu ihr ein Hydroxyl eingetreten, oder die Nitrogruppe war eliminiert und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden.

---

[1]) D. R. P. Nr. 79406, 76922.

Anders verläuft die Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinons:



Elektrolysiert man dasselbe in konzentrierter rauchender Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt mit einer Stromdichte von 80 A pro qdm wirksamer Elektrodenfläche und bei einer Temperatur von 100°, so erhält man blaue beizenziehende Farbstoffe, deren Natur noch nicht sicher aufgeklärt werden konnte [1]). Der Ergründung der Konstitution dieser Körper dürften sich schon dadurch Schwierigkeiten in den Weg stellen, dass das Dinitroanthrachinon, mit konzentrierter Schwefelsäure für sich erhitzt, blaue Beizenfarbstoffe gibt [2]).

Experimenteller Teil.

Es war nun interessant das Verhalten von Mononitroanthrachinon bei der elektrolytischen Reduktion näher kennen zu lernen. Man konnte erwarten, dass dieses analog dem Dinitroanthrachinon gleichfalls Farbstoffe liefern würde, deren Natur vielleicht mit grösserer Leichtigkeit aufzuklären möglich wäre. Verfährt man bei dieser Reduktion nach der Vorschrift, wie sie die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in ihrem Patente angiebt, so entstehen thatsächlich u. a.

[1]) Bad. Anilin- und Soda-Fabrik D. R. P. Nr. 76262.
[2]) J. Lifschütz Ber. 17,894.

blaue Beizenfarbstoffe. Aendert man die äusseren Versuchsbedingungen ab, wie weiter unten näher zu beschreiben, so erhält man nicht mehr diese Verbindungen, sondern Körper, die sich in normaler Weise durch die elektrolytische Reduktion der Nitroverbindung gebildet haben. Die NO_2-Gruppe ist zur Aminogruppe reduziert worden und die zugehörige Parastellung durch eine Hydroxylgruppe besetzt worden. Daneben entsteht noch ein isomeres Aminooxyanthrachinon, dessen Hydroxylgruppe sich in anderer Stellung zur Aminogruppe befindet, dessen Konstitution aber nicht aufgeklärt werden konnte. Diese beiden Reaktionsarten, welche durch Aenderung der äusseren Bedingungen des elektrolytischen Prozesses bedingt sind, zeigen von welcher Wichtigkeit die Wahl der Konzentration, Temperatur, Stromstärke, Spannung und Zeitdauer auf den Gang der Elektrolyse sind. Aenderungen in der Badspannung allein können die Reaktion modifizieren. Nernst[1]) macht gleichfalls auf diesen Umstand aufmerksam, indem er treffend bemerkt: „der Druck, mit dem das abgeschiedene Jon entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert. Wir haben es beispielsweise in der Gewalt das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopatischen Verdünnung auftreten, oder mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen".

Ausser den beiden isomeren Aminooxyanthrachinonen entstanden noch kleine Mengen von

[1]) Ber. 30,1541.

schwefelhaltigen Substanzen, die sich als recht unliebsam erwiesen, da sie eine Reinigung der Hauptprodukte sehr erschwerten und das Bild der Reaktion verwischten.

Die nächste Aufgabe war die Ermittelung der günstigen Reaktionsbedingungen, deren Auffindung erst nach einer Reihe von etwa fünfzig Versuchen gelang. Es zeigte sich, dass unter allen Umständen eine merkliche Erhöhung der Temperatur des Elektrolyten aufs sorgfältigste zu vermeiden ist, und dass die Bildung von Nebenprodukten ihr Minimum erreicht, wenn man mit möglichst schwacher Schwefelsäure arbeitet. Die Anwendung von starken Strömen ist ebenfalls nicht zu empfehlen, weil hierdurch eine Erwärmung des Elektrolyten sehr begünstigt wird und man deshalb die Zelle stark kühlen muss. Infolge der Temperaturunterschiede tritt aber eine Schwankung in der Stromspannung ein. Ausserdem findet bei hohen Strömen ein energischer Zerfall der Schwefelsäure statt; es entstehen an der Kathode Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefel, die ihrerseits wieder sekundäre Wirkungen hervorrufen können. Dass eine Erwärmung des Elektrolyten den Gang der Reduktion stört, konnte man aus folgendem Umstande schliessen: die Monoaminomonooxyanthrachinone sind keine Beizenfarbstoffe. Wären bei der Reduktion in der Wärme nur Monoaminomonooxyanthrachinone entstanden, so dürfte die Reaktionsmasse keine färbende Eigenschaften besitzen. Wird aber die Elektrolyse so geleitet, dass eine Selbsterwärmung des Elektrolyten eintritt und die Temperatur des Kathodenraumes auf 100° steigt, so erhält man nach sechsstündiger Einwirkung eines Stromes

von 4,5 A ein Produkt, das einen sehr deutlichen Farbencharakter erkennen lässt. Es waren also noch andere färbende Produkte entstanden, deren Bildung namentlich in der Hitze reichlich erfolgt. Dieser Fall trat aber nicht ein, wenn die Temperatur der schwefelsauren Nitroanthrachinonlösung während der Elektrolyse nicht über 20°—25° stieg.

Ein weiterer Versuch diente zur Bestätigung der Ansicht, dass die Bildung von Farbstoffen bei der elektrolytischen Reduktion von Nitroanthrachinon nur dem Einfluss der hohen Temperatur zuzuschreiben ist. Eine Lösung von Nitroanthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure (66° B), im Oelbade auf 140° während vier Stunden erhitzt, verwandelte sich teilweise in einen Farbstoff, der auf gebeizter Baumwolle dieselben Nüancen ergab, wie das durch Elektrolyse bei hoher Temperatur erhaltene Reaktionsprodukt.

Durch ähnliche Versuche gelang es, die richtigen Bedingungen zu erkennen, um eine einigermassen einheitliche Reduktion des Nitroanthrachinons durchführen zu können. Bei den vielen Vorversuchen gestatteten die Ausfärbungen auf gebeizter Baumwolle mit grosser Leichtigkeit die Identität eines erhaltenen Farbstoffs mit den schon bekannten zu erkennen.

Darstellung von 1-Nitroanthrachinon.

Die bequemste Methode um zu einem 1-Nitroanthrachinon zu gelangen, rührt von Petersen und Böttger[1]) her, welche einfach 1 Teil Anthrachinon

[1]) Ann. 166,147.

mit 10—12 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,48—1,50) kochten. Die von früheren Autoren[1]) gemachte Erfahrung, dass diese Methode häufig versage, kann ich *nicht* bestätigen. Wohl aber erwies es sich als zweckmässig, etwas schwächere Salpetersäure als Petersen und Böttger anzuwenden, jedoch länger zu kochen als es die genannte Vorschrift verlangt. Dadurch wurde die Ausbeute an Nitroanthrachinon erhöht. Anfänglich lagen erhebliche Bedenken gegen die Einheitlichkeit des so dargestellten Produktes vor, die durch die Arbeit von Römer[1]) und Bemerkungen von C. Liebermann[2]) hervorgerufen wurden. Als aber bei mehrfach wiederholten Darstellungen nach der modifizierten Petersen-Böttger'schen Methode das Nitroanthrachinon mit stets gleichen und konstant bleibenden Eigenschaften erhalten wurde, befestigte sich immer mehr die Anschauung, dass dieses Produkt rein und einheitlich sei. Der geplante experimentelle Nachweis für diese Vermutung wurde überflüssig gemacht durch die inzwischen erschienene wichtige Arbeit von Graebe[3]), welche die Einheitlichkeit des Nitroanthrachinons von Petersen und Böttger und seine Identität mit dem 1-Nitroanthrachinon von Römer feststellten.

Ich verfuhr zur Gewinnung von 1-Nitroanthrachinon in folgender Weise: 100 g Anthrachinon werden in 1000 g farblose Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,45 eingetragen und das Gemisch ungefähr zwei Stunden im schwachen Sieden erhalten.

[1]) Ber. 15,1786.
[2]) Ber. 15,229 Anm. n. 1806.
[3]) Ber. 30,1117.

Hierbei geht alles Anthrachinon in Lösung. Die noch warme Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Sofort scheiden sich hellgelbe Flocken aus, die nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit sich gut absetzen und durch Dekantieren von der Salpetersäure getrennt werden können. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ein einheitliches Produkt in schönen, gelben Nadeln, die bei 228° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 %[1]).

Gang der elektrolytischen Reduktion von 1-Nitroanthrachinon und Behandlung des entstehenden Produktes.

10 g 1-Nitroanthrachinon wurden in 120 g destillierte Schwefelsäure von 98 % bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Das Nitroanthrachinon löst sich hierbei nur teilweise auf. Der noch ungelöste Rest bildet mit der Schwefelsäure eine feine Aufschlämmung. Das Gemisch wird in eine Thonzelle gebracht, die von einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefässe umgeben ist. Die negative Elektrode taucht in die schwefelsaure Nitroanthrachinonlösung hinein, die positive Elektrode befindet sich im äusseren Gefässe. Durch den Elektrolyten wird ein Strom von 0.3 A (ND_{100} = 30 A) hindurchgeleitet. An der Kathode entwickelt sich hierbei ein mässiger Strom von Wasserstoff. Die Badspannung bleibt während des Versuches konstant gleich 3 V.

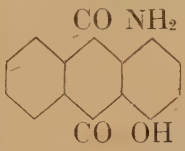
[1]) Das fast reine Anthrachinon wurde mir in liebenswürdiger Weise von dem Vorsteher der Alizarinfabrik Ludwik Rabeneck & Cie. in Moskau, Herrn M. Ilinski, geliefert, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Um das Aufschäumen der Kathodenflüssigkeit zu verhüten, sowie um einen gleichmässigen Angriff derselben herbeizuführen, wurde sie beständig mit Hülfe einer Rabe'schen Turbine durchgerührt, indem die Kathode selbst als Rührer diente. Das anfangs ungelöst gebliebene Nitroanthrachinon ging hierbei allmählich in Lösung. Nach fünfstündiger Einwirkung des Stromes war eine völlig klare Lösung entstanden. Eine herausgenommene Probe liess, mit Wasser versetzt, einen Niederschlag ausfallen, der sich in Kalilauge mit schön blauvioletter Farbe teilweise löste. Die Elektrolyse wurde nach völliger Lösung des Nitroanthrachinons noch zwei Stunden fortgesetzt. Als dann eine Probe der Lösung wieder herausgenommen und wie oben behandelt wurde, zeigte der ausgefällte Körper grössere, jedoch nicht völlige Löslichkeit in Alkali. Nun wurde der Strom unterbrochen und das Reaktionsprodukt wie folgt behandelt: Der Zelleninhalt wurde in dünnem Strahl in die dreissigfache Menge kalten Wasser gegossen und drei bis vier Stunden sich selbst überlassen.

Es scheidet sich ein Niederschlag in schönen roten Flocken aus, der von der überstehenden rot gefärbten Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und mit mässig konzentriertem Alkali (15%) bei ungefähr 50° digeriert wird. Dabei geht nur etwa die Hälfte des Niederschlages mit blauvioletter Farbe in Lösung. Die ursprüngliche Vermutung, dass der ungelöst gebliebene Anteil des Niederschlages unverändertes Nitroanthrachinon sei, bestätigte sich nicht. Es war also bei der elektrolytischen Reduktion neben dem in 15 prozentiger Kalilauge leicht löslichen Körper noch ein anderer entstanden, der darin nicht

oder vielmehr — wie sich später herausstellte — nur sehr wenig löslich war.

1,4-Aminooxyanthrachinon.



Der erste alkalische Auszug aus dem Rohprodukt wurde für sich allein behandelt. Zuerst wurde der Körper durch verdünnte Salzsäure wieder ausgefällt. Der braunrote Niederschlag wurde abfiltriert, nochmals in Kali gelöst, filtriert und wieder ausgefällt. Auf diese Weise gelingt es leicht, eine Trennung von dem in Kali schwerlöslichen Produkte durchzuführen. Der jetzt schon in ziemlich reinem Zustande vorliegende Körper wird, um ihn von etwa noch anhaftenden harzigen Produkten zu befreien, mehrfach in Eisessig gelöst und durch Zusatz von wenig Wasser ausgefällt, schliesslich aus reinem Eisessig umkrystallisiert. Wie aus den weiteren Angaben folgen wird, ist dieser Körper als 1,4-Aminooxyanthrachinon aufzufassen. Derselbe krystallisiert aus Aceton in braunschwarzen Nadeln, die im auffallenden Lichte einen grünen Metallschimmer zeigen. In verdünntem Alkali ist er leicht löslich, in Sodalösung dagegen unlöslich. In Aceton und Alkohol löst er sich mit schön kirschroter Farbe auf. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine tief braungelbe Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165°. Die Analyse der aus wenig Aceton umkrystallisierten Verbindung ergab folgende Zahlen:

I. 0,1858 g Substanz gaben:
0,4768 g Kohlendioxyd
0,0718 g Wasser

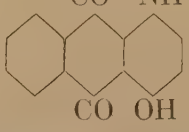
II. 0,1926 g Substanz gaben:
11,1 cm³ feuchten Stickstoff bei 25° und 712 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_9O_3N$:	
I.	II.	I.	II.
70,07 % C	—	70,26 % C	—
4,25 % H	6,23 % N	3,77 % H	5,85 % N

Spektroskopiert man die alkalische Lösung des 1,4-Aminooxyanthrachinons, so zeigen sich an der Grenze zwischen Rot und Gelb zwei schmale Absorptionsstreifen.

Ausserdem tritt im blauen Teile des Spektrums Verdunkelung ein. Auf Beizen zieht dieser Körper nicht.

1-Acetamino-4-Oxyanthrachinon.



Die Acetylierung des 1,4-Aminooxyanthrachinons erfolgt durch Aufkochen desselben mit Essigsäure-Anhydrid und entwässertem Natriumacetat. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da das Produkt dadurch sehr stark verunreinigt wird. In der erkalteten Lösung wird das Essigsäure-Anhydrid durch Zusatz von Wasser und Stehenlassen des Gemisches zersetzt. Hierbei scheidet sich ein braunes Oel ab, das bald erstarrt. Es wird aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so schwachgelb gefärbte Nadeln, die in

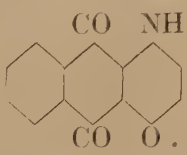
Alkohol, Eisessig und den sonstigen üblichen Lösungsmitteln löslich sind und bei 158° schmelzen. Der Analyse zufolge erwiesen sie sich als das Monoacetylprodukt des Aminooxyanthrachinons:

0,1702 g Substanz gaben:
0,4261 g Kohlendioxyd
0,0654 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4N$:
68,21 % C	68,33 % C
4,23 % H	3,93 % H

Da die vorliegende Verbindung in kaltem Alkali mit gelbroter Farbe (wenn auch nur schwer) löslich ist, so ist über den Ort der Acetylierung kein Zweifel möglich: Die Aminogruppe ist acetyliert worden, nicht das Phenolhydroxyl. Erwärmt man die gelbrote alkalische Lösung, so tritt sehr leicht ein Farbenumschlag in Violet ein, indem die Verbindung entacetyliert wird. Der Schmelzpunkt des entacetylierten Produktes liegt bei 164°—165°.

1-Acetamino-4-Acetoxyanthrachinon.



Dieser Körper wurde erhalten durch viertelstündiges Kochen von 1,4-Aminooxyanthrachinon mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Anhydrids durch Digerieren mit Wasser scheidet sich die Acetylverbindung zuerst als dunkles Oel ab, welches nachher zu einer braunschwarzen Masse erstarrt. Dieselbe geht, mehr-

mals aus Eisessig umkrystallisiert, in ein gelbes, krystallinisches Produkt über, welches bei 174° schmilzt.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Produktes ergab folgende Zahlen:

0,2064 g Substanz lieferten
0,5071 g Kohlendioxyd und
0,0818 g Wasser.

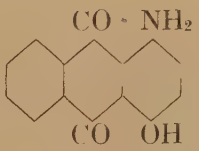
Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_5N$:
67,01 % C	66,87 % C
4,35 % H	4,02 % H

1-Acetamino-4-Acetoxyanthrachinon ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Kalilauge und in Natriumcarbonat unlöslich. Durch Kochen mit Kali wird es verseift, indem es allmählich mit blauvioletter Farbe in Lösung geht.

Eliminierung der Aminogruppe aus dem 1,4-Aminooxyanthrachinon.

0,5 g reines 1,4-Aminooxyanthrachinon wurden in 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit 0,3 g (1 Mol.) Kaliumnitrit versetzt. Abgesehen von einer ganz schwachen Entwickelung von Stickoxyd macht sich hierbei keine weitere Reaktion bemerkbar. Nachdem man die Lösung ungefähr zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hatte stehen lassen, wurde sie vorsichtig mit 50 cm³ absolutem Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Gasentwickelung mehr zu bemerken und der Aldehydgeruch verschwunden war. Nach etwa einstündigem Kochen ist dieser Punkt erreicht. Die alkoholische Lösung wurde noch

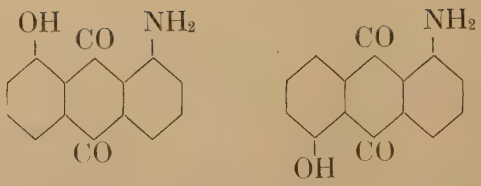
heiss von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert, mit wenig heissem Wasser versetzt und langsam abgekühlt. Beim völligen Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Auf diese Weise erhielt man eine Verbindung, die stickstofffrei und in Alkali leicht mit roter Farbe löslich war und sich in allen ihren Eigenschaften mit dem 1-Oxyanthrachinon[1]) identisch erwies, das besonders von Liebermann und v. Pechmann näher charakterisiert worden ist. Die alkalische Lösung des erhaltenen Produktes zeigte das von Kundt[2]) beschriebene Spektrum des 1-Oxyanthrachinons. Auf diesen Befund stützt sich die angenommene Formel des oben beschriebenen Aminooxyanthrachinons. Da dasselbe aus einem 1-Nitroanthrachinon entstanden ist und seine Oxygruppe gleichfalls in einer 1-Stellung trägt, darf man annehmen — mit Rücksicht auf den Gang der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol, — dass es die Formel



besitzt, dass also die Oxygruppe sich in demselben Benzolkern, wie die Aminogruppe befindet. Die Formeln

---

[1]) Liebermann, Ber. 9,608; 11,1610.
v. Pechmann, Ber. 12,2127.
[2]) Kundt, Ber. 7,972.



sind zwar nicht völlig ausgeschlossen, jedoch recht unwahrscheinlich.

Dasselbe Aminooxyanthrachinon haben anscheinend R. E. Schmidt und Gattermann[1]) neuerdings erhalten; doch war eine Identifizierung nicht möglich, da die Genannten keine Beschreibung ihres 1,4-Aminooxyanthrachinons geben.

Aminooxyanthrachinon.

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH_2 & (1)\\ OH & (?)\end{cases}$$

Der oben (S. 18) erwähnte Rückstand des Rohproduktes, welcher in verdünnter Kalilauge schwer löslich war, konnte nur mit grösster Schwierigkeit rein dargestellt werden. Kocht man ihn wiederholt und jedesmal längere Zeit mit ganz verdünnter Kalilauge (2 %), so geht er nur sehr allmählich in Lösung. Etwas grösser wird die Löslichkeit durch Zusatz einer kleinen Menge Alkohol. Säuert man die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure an, so fällt ein hellroter, flockiger Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisiert werden kann. Da aber auf diesem Wege nur sehr schwer und mit grossem Zeitaufwande grössere Mengen dieses Produktes erhalten werden konnten, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, der zu einem besseren Ergebnisse führte.

[1]) Ber. 29,2943.

Das in Kalilauge schwerlösliche Rohprodukt wurde mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat bis zum Beginn des Siedens erwärmt. Nachdem in der erkalteten Lösung durch Digerieren mit Wasser das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt worden war, schied sich eine schwachgelbe Acetylverbindung ab, welche durch Kochen mit verdünntem wässerigem Alkali leicht verseift werden konnte. Das so entacetylierte Produkt muss seiner Analyse und seinem Verhalten nach als ein isomeres Aminooxyanthrachinon angesprochen werden, bei dem es aber nicht gelang, die Stellung der Hydroxylgruppen nachzuweisen.

Dieses isomere Aminooxyanthrachinon krystallisiert aus Eisessig in langen, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. In Alkohol, Aether und den anderen üblichen Lösungsmitteln ist es mit gelber Farbe löslich. In sehr verdünntem Alkali löst es sich langsam beim Kochen mit rötlicher Farbe auf. Sodalösung greift die Substanz nicht an. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine hellgrüne Farbe.

Analysen der bei 110° getrockneten Substanz

I. 0,1998 g Substanz gaben:
0,5126 g Kohlendioxyd
0,0729 g Wasser

II. 0,1810 g Substanz gaben 10,3 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_9O_3N$:
I.	II.	
69,97 % C	—	70,26 % C
4,06 % H	—	3,77 % H
—	6,18 % N	5,85 % N

Um zu erfahren, ob in der vorliegenden Verbindung das Hydroxyl sich in einer 1- oder 2-Stellung befinde, wurde versucht, die Aminogruppe zu eliminieren, gerade so, wie bei dem oben beschriebenen 1,4-Aminooxyanthrachinon. Leider blieben hier die analogen Versuche erfolglos. Da die Gewinnung der Substanz und namentlich ihre Reidarstellung recht schwierig ist, musste leider auf die weiteren Versuche zur Ergründung ihrer Konstitution verzichtet werden. Die Mutmassung, dass hier das 1-Amino-2-Oxyanthrachinon vorliegen könnte, trifft nicht zu: dasselbe ist bereits bekannt[1]) und von dem obigen Produkt ganz verschieden.

Acetaminooxyanthrachinon.

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH\,.\,COCH_3\ (1)\\OH\ (?)\end{cases}$$

Auf dieselbe Weise, wie es bereits beim 1,4-Aminooxyanthrachinon beschrieben worden war, gelingt es, die isomere Verbindung zu acetylieren. Nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit Wasser erhält man schwachgelbe Flocken, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Nädelchen vom Schmelzpunkt 145° bilden.

Analyse:

0,1514 g Substanz gaben:
0,3808 g Kohlendioxyd
0,0610 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4N$:
68,46 % C	68,33 % C
4,41 % H	3,93 % H

[1]) Liebermann, Liebigs Ann. 183,207.

Diese Acetylverbindung ist löslich in Alkohol, Eisessig und Aether. In Kali ist sie in der Kälte so gut wie unlöslich. Auch in der Wärme wird sie nicht gelöst, sondern bleibt scheinbar unverändert. In Wirklichkeit wird aber die Acetylverbindung beim Kochen mit etwas Alkohol und Kali verseift, und nur die Schwerlöslichkeit des gebildeten Kaliumsalzes lässt die Reaktion durch den blossen Augenschein nicht erkennen. Der Schmelzpunkt der verseiften und aus Eisessig umkrystallisierten Substanz liegt bei 174°.

Es hat sich also gezeigt, dass bei der elektrolytischen Reduktion von 1-Nitroanthrachinon zwei isomere Aminooxyanthrachinone entstehen, die durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Kalilauge von einander getrennt werden können.

Verhalten des isomeren Aminooxyanthrachinons beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Aminodioxyanthrachinon.

$$C_{14}H_9O_2\begin{cases}NH_2\\(OH)_2\end{cases}$$

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Amino- und Nitroanthrachinone beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, oder auch beim gelinden Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure leicht oxydiert werden, indem eine oder mehrere Hydroxylgruppen in den Kern eintreten. Es bilden sich dabei Beizenfarbstoffe.

Um eine glattere Oxydation zu erzielen, wird der Schwefelsäure noch Borsäure zugesetzt, welche wahrscheinlich einen schützenden Einfluss ausübt.

indem sich vermutlich borsaure Ester bilden, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Behandelt man das isomere Aminooxyanthrachinon vom Smp. 175° mit rauchender Schwefelsäure von 40 % Anhydrid-Gehalt, so erhält man eine harzige Schmiere, aus der kein einheitliches Produkt zu isolieren ist. Wendet man dagegen nichtrauchende 96 %-ige Schwefelsäure an und erhitzt längere Zeit, so entstehen zwei Produkte, von denen das eine rein erhalten und charakterisiert werden konnte. Bei der Darstellung dieses Körpers wurde folgendermassen verfahren.

5 g des kali-schwerlöslichen Aminooxyanthrachinons wurden in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 2 g Borsäure versetzt. Diese Lösung, welche beim Beginn des Erhitzens rot gefärbt ist, geht bei längerer Dauer der Operation in eine tief violette über. Hierbei entwickeln sich reichliche Mengen von Schwefeldioxyd. Die Reaktion hat ihr Ende erreicht, wenn eine der Lösung entnommene Probe sich im warmen Alkali mit tief blauvioletter Farbe löst. Dieser Punkt ist nach etwa vier Stunden erreicht. Giesst man nun die schwefelsaure Lösung in die zwanzigfache Menge Wasser, so fällt das Reaktionsprodukt in blauen Flocken aus. Diese werden abfiltriert, gut ausgewaschen und mit Kali behandelt. Da bei dem Lösen in Kali (10 %), sobald mit kalter, verdünnter Lauge gearbeitet wird, ein Rückstand bleibt, der erst beim Erwärmen in Lösung geht, so war anzunehmen, dass es sich um zwei verschiedene Körper handle. Zu ihrer Trennung wurde deshalb in der Weise verfahren, dass das Rohprodukt mit kalter zehnprozentiger Kalilösung

längere Zeit digeriert und dann die Lösung vom Rückstand abfiltriert wurde. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd ein Niederschlag aus, der abfiltriert und noch mehrmals derselben Operation unterworfen wird. Ein dreimaliges Lösen und Ausfällen genügt, um den Körper in reiner Form zu erhalten.

Zum Schluss wird er aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise violette Nadeln, die Metallschimmer zeigen und konstant bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an reiner Substanz ist sehr gering und beträgt nur 6 %.

Analysen:

I. 0,1958 g Substanz gaben:
0,4697 g Kohlendioxyd
0,0750 g Wasser.

II. 0,1761 g Substanz gaben 9,4 cm³ feuchten Stickstoff bei 18° und 714 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_9O_4N$:
I.	II.	
65,63 % C	—	65,88 % C
4,23 % H	—	3,92 % H
—	5,79 % N	5,49 % N

Der Analyse zufolge ist beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure noch eine Hydroxylgruppe in das Aminooxyanthrachinon eingetreten, also ein Aminodioxyanthrachinon entstanden.

Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Aceton mit tief roter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit rosenroter Farbe löslich und zeigt bei der spektroskopischen Beobachtung seiner Schwefelsäure-Lösung eine Linie im Grün. Die blauviolette alkalische Lösung dagegen zeigt zwei schwache, aber

scharfe Absorptionsstreifen, die an die des Chinizarins[1]) erinnern. In wässeriger Suspension färbt die Verbindung Beizen in verschiedenen Nüancen an.

Der in kaltem Alkali ungelöst gebliebene Rückstand wird beim Kochen leicht aufgenommen. Man erhält nach dem Ausfällen mit Salzsäure einen Farbstoff, welcher die Beizen intensiver und in blauen Nüancen färbt. Trotz mehrfacher Versuche, den Körper umzukrystallisieren, gelang es nicht, ein analysenreines Produkt herzustellen, weshalb leider auf die genaue Untersuchung verzichtet werden musste.

Verhalten des 1-Nitroanthrachinons bei längerer Dauer der elektrolytischen Reduktion.

Nach diesen Untersuchungen der Reduktionsprodukte von 1-Nitroanthrachinon, welche bei siebenstündiger Einwirkung des elektrischen Stromes entstehen, war es interessant, die Resultate einer länger andauernden Reaktion zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde die Elektrolyse genau in derselben Weise, wie vorher beschrieben, ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass sie statt sieben Stunden 24 Stunden vor sich ging.

Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der schwefelsauren Lösung erhält man einen Körper, der sich in gelblichen Flocken ausscheidet und sich an der Luft sehr rasch oxydiert. Er ist von den bisherigen Produkten wesentlich dadurch verschieden, dass er von verdünntem Alkali ohne jeden Rückstand aufgenommen wird, ferner durch die Farbe seiner alkalischen Lösung. Während die alkalischen

[1]) Kundt, Ber. 6,511.

Lösungen der beschriebenen Aminooxyanthrachinone einen schönen blauen Farbenton besitzen, ist diese tief braun gefärbt. Jedoch schon nach kurzem Stehen dunkelt der braune Farbenton nach, um schliesslich in einen blauen überzugehen. Dabei scheidet sich gleichzeitig ein dunkelroter, krystallinischer Niederschlag ab. Trotz vielfacher Bemühungen gelang es nicht, das Reaktionsprodukt in einem analysenreinen Zustande zu erhalten, da es sich beim Lösen und Umkrystallisieren so schnell oxydierte, dass der ursprüngliche Körper nicht gefasst werden konnte. Es war nach diesen Beobachtungen anzunehmen, dass hier eine Reduktion des Anthrachinonkerns in den Ketogruppen vor sich gegangen sei unter Bildung der sehr unbeständigen Mesoxyanthracenderivate. Von diesem Gedanken ausgehend, wurde versucht, durch vollständige Oxydation der erhaltenen Reaktionsmasse wieder zu den beschriebenen isomeren Monooxyanthrachinonen zu gelangen. Das Reaktionsprodukt wurde zu diesem Zwecke, nachdem es zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser tüchtig ausgewaschen worden war, in Kali gelöst und durch diese Lösung ein langsamer Luftstrom eine halbe Stunde lang hindurchgeleitet. In dem Masse, als sich die Lösung tief blauviolett färbte, schied sich auch wieder der rote, krystallinische Niederschlag aus, der nach Beendigung der Oxydation von der alkalischen Lösung abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat fiel durch verdünnte Salzsäure ein Körper in roten Flocken aus, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton tief braunrote Krystalle vom Schmelzpunkte 165° ergab. Sie erwiesen sich als identisch mit dem oben beschriebenen 1,4-Aminooxyanthrachinon.

Analyse:
0,2111 g Substanz gaben:
0,5419 g Kohlendioxyd
0,0750 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14} H_9 O_3 N$:
70,01 % C	70,23 % C
3,93 % H	3,77 % H

Der während der Oxydation gebildete rote Niederschlag wurde mit Wasser so lange ausgewaschen, bis die Abwässer keine alkalische Reaktion mehr zeigten, und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erwies sich der schön rot gefärbte krystallinische Körper immer noch als stark aschenhaltig. Da nun durch diese Luftoxydation bereits das 1,4-Aminooxyanthrachinon erhalten worden war, lag es nahe, den abfiltrierten Körper als das schwerlösliche Kaliumsalz des bereits beschriebenen isomeren Aminooxyanthrachinons anzusprechen.

Das lufttrockene Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2052 g Substanz gaben:
0,0595 g Kaliumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14} H_8 O_3 N K$:
14,43 % K	14,08 % K

Macht man aus dem Kaliumsalz mit Säuren das Aminooxyanthrachinon frei, so erhält man einen Körper, der in seinen Eigenschaften mit dem bereits beschriebenen isomeren Aminooxyanthrachinon übereinstimmt.

II.

Ueber die Kondensation von Phenanthrenchinon u. 1-Nitroanthrachinon mit einigen Phenolen.

Einleitung.

Die eigentümliche Fähigkeit des Chinons, Hydrochinon unter Bildung eines Chinhydrons zu addieren:

$$C_6 H_4 O_2 + C_6 H_6 O_2 = C_{12} H_{10} O_4,$$

ist zuerst von Wöhler [1]) aufgefunden worden. Später zeigte Wichelhaus [2]), dass diese Reaktion auch bei Anwendung von anderen Chinonen und anderen Phenolen stattfindet, gab aber an, dass der Vorgang keine einfache Addition sei, sondern dass ein Molekül Chinon sich mit zwei Molekülen Hydrochinon unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff und Bildung eines Körpers von der Formel

$$C_6 H_4 \begin{cases} O - O - C_6 H_4 O H \\ O \quad\quad O - C_6 H_4 O H \end{cases}$$

verbinde. Liebermann [3]) gelang es jedoch, auf rein synthetischem Wege die Richtigkeit der Wöhler'schen Chinhydronformel zu beweisen, indem er das Chinhydron aus je *einem* Molekül Chinon und *einem* Molekül Hydrochinon mit fast quantitativer Ausbeute synthetisch darstellte. Nietzki [4]) fand, dass das Verhältnis, in welchem sich Phenole mit Chinon vereinigen, abhängig ist von der Anzahl der in dem

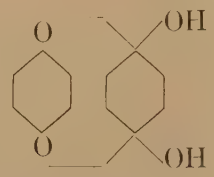
---

[1]) Ann. 45,354.
[2]) Ber. 5,248,846.
[3]) Ber. 10,1614.
[4]) Ann. 215,129—137.

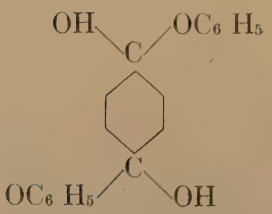
betreffenden Phenol vorhandenen Hydroxylgruppen in der Art, dass *ein* Molekül Chinon *zwei* Phenolhydroxyle beansprucht. So treten zwei Moleküle Phenol und ein Molekül Benzochinon unter Bildung von Phenochinon zusammen, wie es das folgende Schema veranschaulicht:

$$C_6 H_4 O_2 + 2\ C_6 H_5 O H = C_{18} H_{16} O_4.$$

Die Konstitution dieser additionellen Verbindungen ist bis jetzt noch nicht mit genügender Sicherheit aufgeklärt worden. Jackson und Oenslager [1]) sprechen sie als hemiacetalartige Körper an und schreiben ihnen die folgende Struktur zu:



Chinhydron

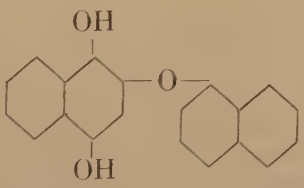


Phenochinon.

Das Chinhydron und analoge Additionsprodukte aus Chinonen und den zugehörigen Hydrochinonen sind tief dunkel gefärbt. Auch das Phenochinon bildet farbige (rote) Krystalle. Es existiert jedoch auch eine

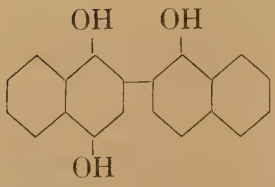
[1]) Ber. 28,1614.

offenbar anders konstituierte Klasse von Additionsprodukten aus Chinonen und Phenolen, die *farblos* ist. Diese farblosen Körper sind zuerst vor etwa einem Jahre von Blumenfeld und Friedländer[1]) erhalten worden, indem diese eine eisessigsaure Lösung von Benzochinon oder 1-Naphtochinon unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Resorcin, Pyrogallol oder 1-Naphtol erwärmten, wobei die Reaktion immer mit äquimolekularen Mengen der betreffenden Komponenten ausgeführt wurde. Blumenfeld und Friedländer erhielten so farblose, schön krystallisierende, in Alkali lösliche Verbindungen, welche der Analyse zufolge aus je einem Molekül des Chinons und des Phenols entstanden waren und sich leicht acylieren liessen. Durch eine quantitative Bestimmung der vorhandenen Acetylgruppen wurde festgestellt, dass z. B. das acetylierte Additionsprodukt aus 1-Naphtochinon und 1-Naphtol zwei Acetylgruppen enthält, wonach Blumenfeld und Friedländer geneigt sind, jenen additionellen Verbindungen die Formel



zuzuschreiben. Die von vorneherein gleichfalls nicht unwahrscheinliche Formel

[1]) Ber. 30,1464,2563.



hätte ein Triacetylderivat erwarten lassen, ist also ausgeschlossen.

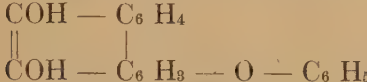
Vor etwa Jahresfrist (1897) stellte ich gemeinsam mit Herrn Dr. Chr. Deichler Versuche an, Chinone mit kondensierten Kernen, z. B. Anthrachinon, Phenanthrenchinon und ihre Derivate mit Phenolen zu kondensieren. Durch Zusammenschmelzen des Reaktionsgemisches mit Zinkchlorid bei etwa 140°—150° gelang es, Produkte zu erhalten, die durch Wasseraustritt entstanden waren und sich als Farbstoffe für Wolle erwiesen, jedoch bisher noch nicht eingehend untersucht wurden. Gleichzeitig mit letzteren und unabhängig von der Arbeit von Blumenfeld und Friedländer hatte ich auch schon Versuche angestellt, etwaige intermediäre Additionsprodukte, welche sich in der Schmelze bilden konnten, zu fassen. Thatsächlich entstehen auch bei Anwendung eines milderen Kondensationsmittels additionelle Verbindungen, aber weniger glatt, als in den von Blumenfeld und Friedländer beschriebenen Fällen. Um eine Reaktion zwischen den hochmolekularen Chinonen und Phenolen in eisessigsaurer Lösung hervorzurufen, war hier Zusatz von entwässertem Natriumacetat, eventuell auch von konzentrierter Schwefelsäure notwendig.

Der Prozess verlief langsamer als bei Blumenfeld und Friedländer und bedurfte zu seiner Beendigung eines längeren Kochens der Reaktionsflüssigkeit.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Phenanthrenchinon und Phenol.

Phenoxy-Phenanthrenhydrochinon.



Man löst 5 g Phenol (1 Mol.) und 10 g Phenanthrenchinon (1 Mol.) in 300 g Eisessig, fügt 10 g entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht diese Lösung am Rückflusskühler. Die anfangs hellbraune Lösung färbt sich dabei allmählich immer dunkler, bis sie endlich ganz schwarz erscheint. Diese Erscheinung tritt nach ungefähr drei- bis vierstündigem Kochen ein und ist das Zeichen dafür, dass die Reaktion beendet ist. Nach dem Abkühlen der Lösung fällt auf Wasser-Zusatz eine helle, flockige Masse aus. Man filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heissem Eisessig um. So erhält man farblose, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkte 204°, die nach dem Trocknen bei 110° analysiert wurden.

0,1908 g Substanz gaben:
0,5556 g Kohlendyoxid und
0,0825 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:
79,40 % C	79,47 % C
4,82 % H	4,64 % H

Acetyliert man die vorliegende Verbindung, so erhält man einen unten beschriebenen Körper, dessen Analyse ihn als Diacetylderivat erkennen lässt. Daraus

folgt die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in der nicht acetylierten Verbindung, welcher deshalb in Analogie mit den von Blumenfeld und Friedländer erhaltenen Additionsprodukten die Formel

$$\begin{array}{l} COH = COH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C_6H_3 - OC_6H_5 \end{array}$$

und der Name Phenoxyphenanthrenhydrochinon zu erteilen ist.

In welche Stelle des Phenanthrenkerns der Phenolrest eingreift, konnte noch nicht festgestellt werden.

Das Phenoxy-Phenanthrenhydrochinon ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. In verdünntem Alkali löst es sich mit rein gelber Farbe auf und fällt auf Zusatz von Säure unverändert in weissen, krystallinischen Flocken wieder aus. In Natriumcarbonat ist es unlöslich.

Diacetylphenoxy-Phenanthrenhydrochinon.

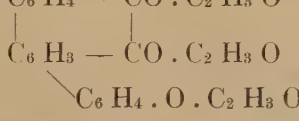
$$\begin{array}{l} CH_3CO.OC = CO.OCCH_3 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C_6H_3 - O.C_6H_5. \end{array}$$

Nach der Methode von Liebermann und Hörmann liess sich das Additionsprodukt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat sehr leicht acetylieren. Das überschüssige Anhydrid wurde durch Wasser-Zusatz zersetzt, wobei sich ein Oel abschied, welches nach längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der so erhaltene Körper wurde zur Analyse aus Eisessig umkrystallisiert und bei 110° zur Gewichtskonstanz gebracht.

0,1824 g Substanz gaben:
0,4972 g Kohlendioxyd
0,0852 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_5$:
74,28 % C	74,61 % C
5,18 % H	4,68 % H

Der Analyse zufolge hat sich beim Acetylieren eine Diacetylverbindung gebildet. Eine etwa entstandene Triacetylverbindung (vergl. S. 38)



hätte verlangt: 72,89 % C und 4,67 % H, ist also ausgeschlossen.

Das Diacetylphenoxyphenanthrenhydrochinon ist ein weisser, schön krystallisierender Körper, der bei 185° schmilzt und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Durch Alkali wird die Verbindung in der Kälte nicht verseift.

Für die Auffassung des Phenoxyphenanthrenhydrochinons als Hydrochinon-Derivat war die Ausführung folgender Reaktion von Bedeutung. Es musste sich dieses Hydrochinon-Derivat mittelst Chromsäure sehr leicht zu dem betreffenden Chinonderivat oxydieren lassen. Dieses wiederum musste als 1-Diketon sich mit o-Phenylendiamin zu einem Chinoxalinderivat condensieren lassen.

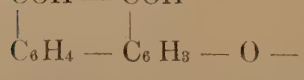
In der That oxydiert sich das Phenoxyphenanthrenhydrochinon in eisessigsaurer Lösung mit der

berechneten Menge Chromsäure. Man erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade so lange, bis die rote Farbe der Chromsäure vollständig in eine grüne übergegangen ist; alsdann versetzt man mit Wasser, um das betreffende Chinonderivat zu isolieren. Es war leider nicht möglich, es in reinem Zustande zu erhalten.

Infolgedessen wurde das so gewonnene Rohprodukt direkt mit o-Phenylendiamin in eisessigsaurer Lösung kondensiert, um das Vorliegen eines Phenanthrenchinonderivats qualitativ zu beweisen. Nachdem man die Lösung der beiden Substanzen in Eisessig gekocht hatte, kühlte man sie ab und fällte das Kondensationsprodukt mit Wasser aus. Nach sorgfältigem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und Wasser und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man einen stickstoffhaltigen Körper, der weder Phenoxyphenanthrenhydrochinon, noch o-Phenylendiamin, noch das letzterem entsprechende Benzimidazol ist und bei 176° schmilzt.

Kondensation von Phenanthrenchinon mit Resorcin.

m-Oxy-Phenoxy-Phenanthrenhydrochinon.



Phenanthrenchinon und Risorcin verbinden sich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das entsprechende Produkt aus Phenol entsteht. Man muss die eisessigsaure Lösung noch längere Zeit kochen, um die Addition mit befriedigender Ausbeute zu Ende zu führen.

10,4 g Phenanthrenchinon (1 Mol.) und
5,5 g Resorcin (1 Mol.) werden in
300 g Eisessig gelöst.

Zu der Lösung giebt man ungefähr 10 g Natriumacetat und lässt die Flüssigkeit 4 bis 4½ Stunden sieden, wobei sie sich allmählich tief dunkel färbt.

Darauf fällt man das Kondensationsprodukt mit viel Wasser aus. Es scheidet sich ein brauner, stark verharzter Körper ab, der zuerst ziemlich ölig ist, nach längerem Stehen aber fest wird, sich abfiltrieren und nach dem Trocknen gut pulvern lässt.

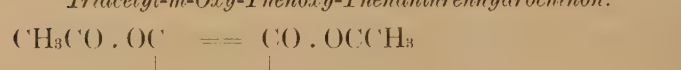
Das Kondensationsprodukt wird zur weiteren Reinigung in verdünntem Kali gelöst. Dadurch kann eine Trennung von unverändertem Phenanthrenchinon erreicht werden. Aus der alkalischen Lösung fällt man das Oxy-Phenoxy-Phenanthrenhydrochinon mit Essigsäure vorsichtig aus und krystallisiert es dann aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Blutkohle um. Auf diese Weise erhält man schwach gelbe Kryställchen, die bei 215° schmelzen, in den üblichen Lösungsmitteln und in Alkalien löslich, in Sodalösung dagegen unlöslich sind.

Analyse:

0,2068 g Substanz gaben:
0,5710 g Kohlendioxyd und
0,0904 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$:
75,29 % C	75,48 % C
4,93 % H	4,72 % H

Triacetyl-m-Oxy-Phenoxy-Phenanthrenhydrochinon.



Das Oxy-Phenoxy-Phenanthrenhydrochinon lässt sich in der üblichen Weise durch zehn Minuten langes Kochen mit Essigsäure-Anhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylieren. Durch Zusatz von Wasser fällt man die Acetylverbindung aus, krystallisiert sie aus wenig Eisessig um und erhält ein weisses, schön krystallisiertes Produkt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°. Es ist in Alkohol und Aether, sowie in Eisessig ziemlich leicht löslich.

Analyse:

0,1946 g Substanz gaben:
0,5001 g Kohlendioxyd und
0,0856 g Wasser.

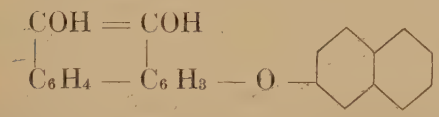
Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{20}O_7$:
69,98 % C	70,26 % C
4,89 % H	4,51 % H

Es wurde nun versucht, dieselbe Kondensation, welche mit dem Resorcin ausgeführt worden war, auch auf das Pyrogallol zu übertragen. Die Hauptschwierigkeit bei dieser Kondensation lag darin, dass die dem Pyrogallol eigentümliche leichte Oxydationsfähigkeit auch dem Kondensationsprodukt zukam. Man erhielt nur ein schmieriges Oel, welches sich in Kalilauge mit tief brauner Farbe löste und auf keine Weise in reinen Zustand gebracht werden konnte.

Auch der Versuch, das Rohprodukt zu acetyliern, führte zu keinem fassbaren Derivate.

Kondensation von Phenanthrenchinon mit Naphtolen.

2-Naphtoxy-Phenanthrenhydrochinon.



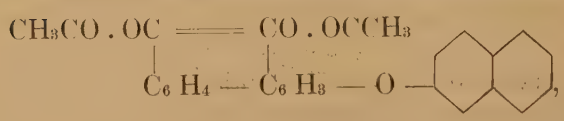
Aehnlich wie bei dem eben erwähnten Kondensationsprodukt gestalten sich die Reaktionsverhältnisse, wenn man das Pyrogallol durch 2-Naphtol ersetzt. Hier tritt als weniger begünstigend für die Reaktion noch der Umstand hinzu, dass durch das Anwachsen des Moleküls die Reaktion schwerer vor sich geht.

10 g Phenanthrenchinon (1 Mol.) und
7 g 2-Naphtol (1 Mol.)

wurden in 300 g Eisessig gelöst und längere Zeit unter Zusatz von 10 g entwässertem Natriumacetat gekocht. Es hatte noch keine Reaktion stattgefunden, sondern erst als die Lösung mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und ungefähr fünf Stunden im Sieden erhalten wurde, färbte sie sich intensiv dunkel. Auf Wasserzusatz erhält man das Additionsprodukt als schweres Oel. Dieses ist teilweise in Kalilauge löslich; jedoch gelingt es nicht, aus dieser Lösung durch Ansäuern einen reinen Körper auszufällen, wie es auch auf anderem Wege nicht möglich war, das Kondensationsprodukt zu reinigen, da es stets von harzigen Bestandteilen begleitet war.

Es wurde deshalb aus dem in Alkali löslichen Teile die zugehörige Acetylverbindung dargestellt.

Diacetyl-2-Naphtoxy-Phenanthrenhydrochinon,



erhält man durch Kochen des eben erwähnten Produktes mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat. Nach dem Umkrystallisieren stellt es eine schön weisse Substanz dar, die in Alkali in der Kälte unlöslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen leicht löslich ist. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 133° gefunden.

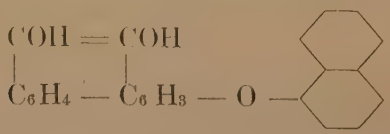
Analyse:

0,1981 g Substanz gaben:
0,5612 g Kohlendioxyd und
0,0886 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_5$:
77,35 % C	77,07 % C
4,93 % H	4,54 % H

Bei dem Versuche, aus dem Acetylderivat durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das Kondensationsprodukt selbst darzustellen, verharzte dasselbe wieder, so dass auf seine Isolierung leider verzichtet werden musste.

1-Naphtoxy-Phenanthrenhydrochinon.



Die Kondensation von Phenanthrenchinon mit 1-Naphtol in eisessigsaurer Lösung bei Gegenwart

von konzentrierter Schwefelsäure geht unter denselben Bedingungen vor sich, wie es bereits beim 2-Naphtol beschrieben worden ist. Bei Zusatz von Wasser fällt das Reaktionsprodukt als dunkles Oel aus, das nach längerem Stehen erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man einen schwach gelben Körper, dessen Schmelzpunkt bei 124° liegt:

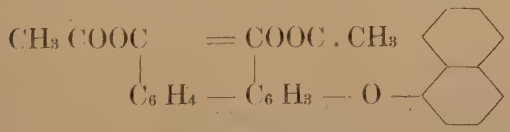
Analyse:

0,1879 g Substanz gaben:
0,5644 g Kohlendioxyd und
0,0819 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24} H_{16} O_3$:
81,92 % C	81,81 % C
4,83 % H	4,55 % H

Das 1-Naphtoxy-Phenanthrenhydrochinon ist in Alkalien mit schwach gelber Farbe löslich, in Wasser ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Kocht man die alkalische Lösung des Additionsprodu tes längere Zeit, so zersetzt es sich unter Ausscheidung eines schmutzig gelben Pulvers.

Diacetyl-1-Naphtoxy-Phenanthrenhydrochinon.



Diese Acetylverbindung wurde wie die vorhergehende (vermittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat) dargestellt und gereinigt. Sie bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 192°.

Analyse:

0,1682 g Substanz gaben:
0,4772 g Kohlendioxyd und
0,0756 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_5$:
77,40 % C	77,07 % C
5,01 % H	4,54 % H

Die beschriebenen Verbindungen erweisen sich in ihrem Bau den Verbindungen analog, welche Blumenfeld und Friedländer aus Chinon und 1-Naphtochinon mit Phenolen erhielten.

In augenfälliger Weise konnte die Beobachtung bestätigt werden, dass mit dem Wachsen des Moleküls der Komponenten, die zur Reaktion genommen werden, dieselbe immer schwieriger eintritt.

Chinon und Hydrochinon verbinden sich ohne ein Kondensationsmittel schon in der Kälte. Benzochinon und Naphtochinon mit Phenol, Resorcin und Naphtol bei mässigem Erwärmen in eisessigsaurer Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Nitroanthrachinon und Phenanthrenchinon mit Phenolen und Naphtolen erst bei andauerndem Kochen in eisessigsaurer Lösung unter Zusatz einer erheblichen Menge Natriumacetat oder konzentrierter Schwefelsäure.

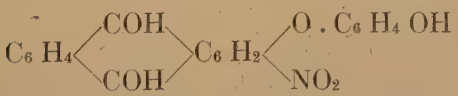
Condensation von 1-Nitroanthrachinon mit mehrwertigen Phenolen.

In gleicher Weise wie das Phenanthrenchinon an Phenole und Naphtole addiert worden war, wurde versucht, diese Reaktion auch auf das Anthrachinon

zu übertragen. Merkwürdigerweise erwies sich das Anthrachinon hierbei als inaktiv. Wenn es auch gelang, durch 12stündiges Kochen einer eisessigsauren Lösung von Anthrachinon und Phenol unter Zusatz einer grossen Menge Schwefelsäure einen sehr kleinen Teil des Anthrachinons in ein in Kalilauge lösliches Produkt zu verwandeln, so reichte die Menge des letzteren zur eingehenden Untersuchung doch nicht aus. Man durfte auch nicht ausser Acht lassen, dass das Anthrachinon bei langem Kochen mit viel Schwefelsäure nicht unverändert bleibt.

Mit etwas günstigerem Erfolg konnte die Reaktion beim 1-Nitroanthrachinon ausgeführt werden, jedoch weniger glatt als mit Phenanthrenchinon.

Oxy-Phenoxy-1-Nitro-Hydroanthrachinon.



12,6 g 1-Nitroanthrachinon[1]) (1 Mol.) und 5,0 g Resorcin (1 Mol.) wurden in 300 g Eisessig gelöst und unter Zusatz von 10 g entwässertem Natriumacetat sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt fällt dann auf Zusatz von Wasser in hellbraunen Flocken aus. Diese sind nur teilweise in Kalilauge löslich. Der aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern gefällte Körper wurde aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert. Man erhielt ihn so in gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 194°.

---

[1]) Vergl. den ersten Teil der vorliegenden Arbeit, S. 15.

Analysen:

I. 0,2012 g Substanz gaben:
0,4866 g Kohlendioxyd und
0,0723 g Wasser.

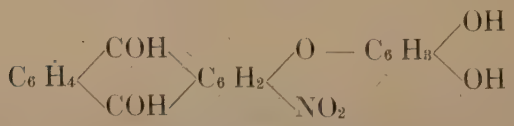
II. 0,1902 g Substanz gaben:
0,3 cm³ feuchten Stickstoff bei 710 mm Druck und 20°.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{13}O_6N$:
I.	II.	
65,91 % C	—	66,12 % C
3,97 % H	—	3,59 % H
—	4,05 % N	3,85 % N

Das Kondensationsprodukt ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether. In verdünntem Alkali ist es mit braungelber Farbe löslich.

Auch hier ist, wie bei den Phenanthrenchinonderivaten, die Stellung unbekannt, in welche der Phenolrest eingreift. Die in der Formel zum Ausdruck gebrachte Annahme, dass die Nitrogruppe und der Phenoxyrest in demselben Kern stehen, ist noch zu beweisen.

Dioxy-Phenoxy-1-Nitro-Anthrahydrochinon.



Bei dem Versuche, Nitroanthrachinon mit Pyrogallol zu kondensieren, erwies es sich als zweckmässig, etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzuzusetzen, da sonst die Kondensation träge verläuft.

12,6 g 1-Nitroanthrachinon (1 Mol.),
6,3 g Pyrogallol (1 Mol.),
5 g konzentrierte Schwefelsäure

werden in 300 g Eisessig gelöst und sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Wasserzusatz gefällt und durch Kali von dem unveränderten Nitroanthrachinon getrennt war, fiel auf Zusatz von Essigsäure aus der alkalischen Lösung ein brauner, flockiger Niederschlag aus. Dieses Produkt ist in Eisessig und Alkohol leicht löslich und kann aus dem ersteren in krystallinischer Form erhalten werden. Der Körper ist an der Luft unbeständig. Schmelzpunkt 164°.

Analysen:

I. 0,1956 g Substanz gaben:
0,4532 g Kohlendioxyd und
0,0651 g Wasser.

II. 0,1978 g Substanz gaben:
7,01 cm³ feuchten Stickstoff bei 710 mm Druck und 16°.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{13}O_7N$:
I.	II.	
63,19 % C	—	63,33 % C
3,74 % H	—	3,47 % H
—	3,89 % N	3,69 % N

Bei den Kondensationsprodukten von 1-Nitroanthrachinon mit Phenolen sollten dieselben Reaktionen ausgeführt werden, wie sie bei den entsprechenden Produkten mit Phenanthrenchinon angestellt worden waren. Hierbei bot sich aber als

Haupthindernis der Umstand, dass die Produkte in sehr schwieriger Weise zu gewinnen waren, da sie in feuchtem Zustande sehr leicht oxydiert und verharzt wurden. Aus diesem Grunde musste von einer weitergehenden Untersuchung vorläufig Abstand genommen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1896 im Elektrochemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg begonnen und dort bis Juni 1897 fortgesetzt. Die wissenschaftliche Ausarbeitung und genaue Durchforschung der Reaktionen geschah während des Wintersemesters 1897/98 und des Sommersemesters 1898 im I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Freiburg in der Schweiz.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Vorstehern der beiden Laboratorien, Herrn Prof. Dr. G. v. Knorre, bezw. Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für ihre bereitwillige Unterstützung, sowie für das wohlwollende Interesse, welches sie mir während meiner Studienzeit entgegengebracht haben, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Chaim Weizmann, wurde am 12. November 1873 zu Motol (Russland) als Sohn des Kaufmanns Eiser Weizmann und seiner Ehefrau Rahel geb. Tschemerinska geboren. Ich gehöre der mosaischen Religion an.

Meine Schulbildung erhielt ich auf der siebenklassigen Realschule zu Pinsk, welche ich im Jahre 1892 mit dem Reifezeugnis verliess. Im Frühjahr 1893 wurde ich an der Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt immatrikuliert, wo ich ein Semester Chemie studierte. Dieses Studium setzte ich an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin während sechs Semestern fort. Im Herbst 1897 begab ich mich nach Freiburg in der Schweiz, wo ich ein Jahr studierte. Ich bestand daselbst die mündliche Doktorprüfung am 17. Januar 1899.

Ich hörte Vorlesungen und besuchte praktische Uebungen bei den Herren

Baumhauer, Bistrzycki, Dingeldey, Du Bois-Reymond†, E. Fischer, Grunmach, Henneberg, van't Hoff, Horn, v. Knorre, Koch, Kolb, v. Kowalski, Lampe, Liebermann, Paalzow, Paulsen, Rüdorff, Schering, Schmoller, Slaby, Staedel, J. Traube, Vogel, Wagner, Witt.

Meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.